

JP 05-45879

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-45879

(43)公開日 平成 5 年(1993) 2 月 26 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 5	7124-2H	
	7/004	5 0 3	7124-2H	
	7/26		7124-2H	
			7352-4M	
			7352-4M	
			H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
				3 6 1
審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平3-208302	(71)出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
(22)出願日	平成 3 年(1991) 8 月 20 日	(72)発明者	並木 崇久 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(72)発明者	矢野 映 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(72)発明者	渡部 慶二 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(74)代理人	弁理士 井桁 貞一
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 レジスト組成物及びこれを用いたパターン形成方法

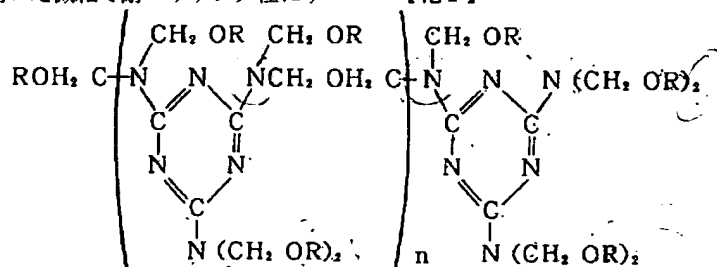
(57)【要約】

【目的】本発明は、新規なレジスト組成物に関し、新規な架橋剤を用いることにより、解像性に優れたネガ型レジストの提供とこれを用いた微細で耐エッチング性にす

ぐれたネガ型レジストパターンの形成方法の提供をその目的とする。

【構成】アルカリ可溶性樹脂と酸発生剤と一般式

【化1】



(Rは炭素数1～10のアルキル基, nは1～20までの整数)で示されるメチル化メチロールメラミンのオリゴマ

からなる架橋剤とを含むように構成する。

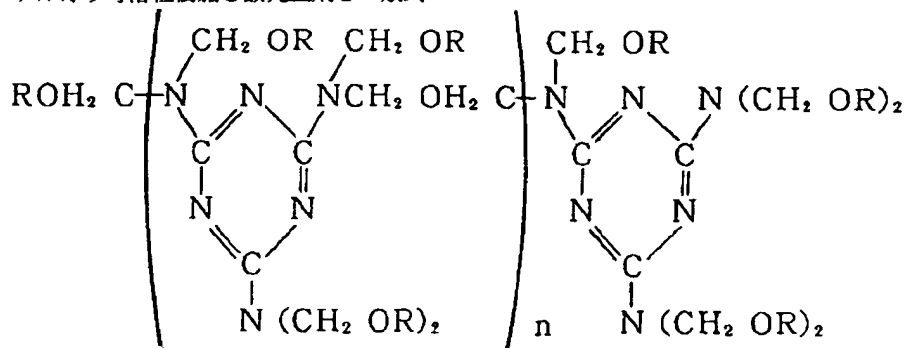
1

2

【特許請求の範囲】

*【化1】

【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂と酸発生剤と一般式*



(Rは炭素数1～10のアルキル基、nは1～20までの整数)で示されるメチル化メチロールメラミンのオリゴマからなる架橋剤を含むことを特徴とするレジスト組成物。

【請求項2】 前記アルカリ可溶性樹脂が、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、フェノールクレゾールノボラック、ポリヒドロキシスチレン、ポリカルボキシスチレン、ヒドロキシスチレンと炭素-炭素二重結合を含むモノマとの共重合体、カルボキシスチレンと炭素-炭素二重結合を含むモノマとの共重合体、ヒドロキシスチレンとカルボキシスチレンとの共重合体、アセチル化されたシルフェニレンシロキサンポリマ、アセチル化されたシロキサンポリマ、シラノール基を持つシルフェニレンシロキサンポリマ、シラノール基を持つシロキサンポリマ、カルボキシル基もしくは酸性水酸基を持つシルフェニレンシロキサンポリマ、カルボキシル基もしくは酸性水酸基を持つシロキサンポリマのうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1記載のレジスト組成物。

【請求項3】 前記アルカリ可溶性樹脂が、5wt%以上の珪素原子を含むことを特徴とする請求項1記載のレジスト組成物。

【請求項4】 前記酸発生剤が、ジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルフォニウム塩、フェニルジアゾニウム塩、ベンジルトシレート、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート、ベンジルスルホネート、ニトロベンジルスルホネート、ジニトロベンジルスルホネート、ベンジルカルボネート、ニトロベンジルカルボネート、ジニトロベンジルカルボネート、ハロゲン化有機物のうちの少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項5】 基板上に、請求項1ないし4のいずれかに記載のレジスト組成物層を形成する工程と、該レジスト組成物に電離放射線を照射する工程と、しかる後、アルカリ水溶液で現像してネガ型レジストパターンを形成する工程とを有することを特徴とするパターン形成方

※法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電離放射線感応性ネガ型レジストに関わり、特にレジストを構成する新規な架橋剤に関するものである。

【0002】

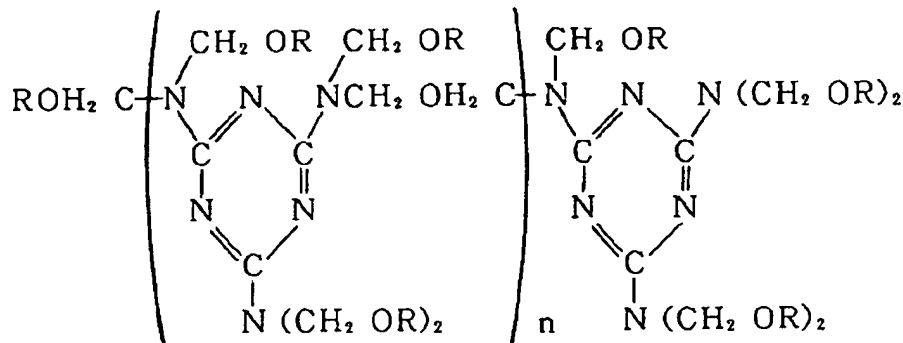
【従来の技術】近年、半導体装置などの高集積化にともない、配線はますます微細化されている。最新64MbitのD-RAMの最小線幅は0.3 μm程度で、今後さらに配線は細くなる傾向にある。それに伴い、レジスト材料もこのような微細な配線パターンの解像ができる高解像性のものが望まれている。またスループットをあげる意味で高感度のものが必要とされている。この2つの条件を同時に満たすものとして、最近化学増幅型レジストが注目を集めている。化学増幅型レジストとは、組成中に酸発生剤を含み、発生した酸が触媒的に作用することを利用したレジストの総称である。この系統のレジストは電離放射線の照射によって生じた少量の酸の触媒作用によって多くのポリマ分子の分解、または架橋などの反応を引き起こすため、一般に感度が高い。また、酸の拡散距離自体は極めて小さいため(～5 nm)解像性も高い。一般にネガ型レジストの場合は、アルカリ可溶樹脂、架橋剤、酸発生剤の3つの成分を含んでいる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】かかるネガ型レジストの解像性は、架橋剤の性能によって大きく左右される。現在架橋剤として特に多く使用されているものは、メチル化メチロールメラミンのモノマー(単量体)であるが、これは電子線露光(加速電圧20kV)で0.3 μm程度の解像性しか有していない。また、その他の架橋剤として2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール、ジフェニルシランジオールなどが発表されているが、どれも性能の点では、メチル化メチロールメラミンのモノマーにさらに劣っている。そのためもっと高性能な架橋剤の開発が望まれていた。

【0004】本発明は、新規な架橋剤を用いることにより、従来のネガ型レジストに比し解像性に優れたネガ型

【0005】



【００１０】本発明のパターン形成方法は、基板上に上記の本発明のレジストのいずれかからなるレジスト組成物層を形成する工程と、該レジスト組成物層に電離放射線を照射する工程と、しかる後、アルカリ水溶液で現像してネガ型レジストパターンを形成する工程とを有することを特徴とする。

*【課題を解決するための手段】本発明のレジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂と酸発生剤と一般式
【0006】【化2】

【0014】含シリコン樹脂としてはアセチル化されたシルフェニレンシロキサンポリマ、アセチル化されたシロキサンポリマ、シラノール基を持つシルフェニレンシロキサンポリマ、シラノール基を持つシロキサンポリマ、カルボキシル基もしくは酸性水酸基を持つシルフェニレンシロキサンポリマ、カルボキシル基もしくは酸性水酸基を持つシロキサンポリマなどがある。含シリコン樹脂を使用すれば、多層レジストプロセスの上層レジスト

5

トとして使用可能である。

【0015】上記のノボラック樹脂や含シリコン樹脂は、ドライエッチングにたいする耐性が高いので、本発明のレジスト組成物を使うと耐エッチング性に優れたレジストパターンを形成することができる。

【0016】酸発生剤も、一般に知られているものを使用できる。例を挙げれば、ジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルフォニウム塩、フェニルジアゾニウム塩などのいわゆるオニウム塩、ベンジルトシレート、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレートなどのトシル化物、ベンジルスルホネート、ニトロベンジルスルホネート、ジニトロベンジルスルホネートなどのスルホニル化物、ベンジルカルボネート、ニトロベンジルカルボネート、ジニトロベンジルカルボネートなどのカルボキシル化物、2,4,6-トリ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、トリ(2,3-ジブロモプロピル)イソシアレートなどのハロゲン化有機物などがある。

【0017】本発明のパターン形成方法では、この様に、耐エッチング性に優れたアルカリ可溶性樹脂と酸発生剤と解像特性に優れた架橋剤とを含むレジスト組成物を用いるので、微細で耐エッチング性に優れたネガ型レジストパターンを再現性よく形成することができる。

【0018】

【実施例】

〔実施例1〕三和ケミカル(株)のメチルメタクリレート樹脂 MW-30 (塗料用ベヒクル)を、クロロホルムを溶媒とした高速液体クロマトグラフィによって2~5量体に分取した。

【0019】上記の方法で得られた2~5量体0.25gに対してトリ(2,3-ジブロモプロピル)イソシアレート(酸発生剤)0.06g、ポリバラヒドロキシシスチレン ($M_w=5 \times 10^3$, $M_w/M_n=2.0$)1gをジメチルホルムアミドに溶解し、0.2 μm のメンブランフィルタで濾過することによって作製したレジスト溶液をシリコンウェハ上に膜厚0.4 μm になるように塗布したものを露光用の試料とした。露光後はすぐにホットプレート上で105 $^{\circ}\text{C}$ 2分間ベークしたのち0.2Nのアルカリ現像液で10分間浸漬現像を行った。電子線露光(加速電圧20kV)を行った。その結果、

	最大解像性	露光量
2量体	0.16 μm 1/0.16 $\mu\text{m s}$	16 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
3量体	0.16 μm 1/0.32 $\mu\text{m s}$	28 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
4量体	0.2 μm 1/0.4 $\mu\text{m s}$	17 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
5量体	0.2 μm 1/0.4 $\mu\text{m s}$	17 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

となった。

【0020】上記の露光試料のうち2量体を使用したレジストに軟X線(波長4.4 \AA)を照射し、同様にして感度と解像性を調べた。その結果、感度は約45 mJ/cm^2 で解像性はX線マスクの最小線幅である0.4 μm ライン&スペースを解像した。

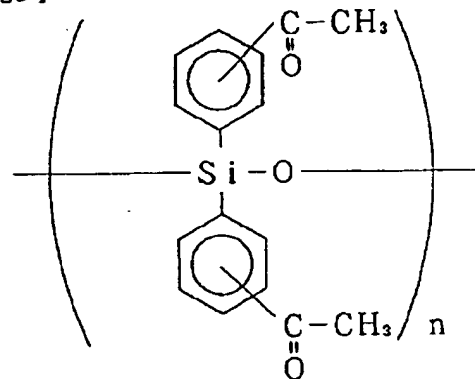
6

【0021】上記の露光試料にKrFエキシマレーザを照射して感度と解像性を調べた。その結果、感度は約60 mJ/cm^2 で解像性はフォトマスクの最小線幅である0.3 μm ライン&スペースを解像した。

〔実施例2〕実施例1と同様にして分取したメチルメタクリレート 2量体0.25gに対してトリ(2,3-ジブロモプロピル)イソシアレート(酸発生剤)0.06g、一般式

【0022】

【化3】



【0023】のアセチルフェニル基を持つ直鎖状シロキサンポリマー(多層レジストプロセスに用いられるシリコン含有アルカリ可溶性樹脂の一種、重量平均分子量 2.1×10^4)1gをジメチルホルムアミドに溶解したレジストを実施例1と同様に評価した。その結果、電子線露光においては0.16 μm 1/0.32 $\mu\text{m s}$ を解像した。X線、KrFエキシマ光に対する解像度は、実施例1と同じであった。

【0024】また、酸素プラズマ耐性はノボラック樹脂で下層レジストとして用いられるMP-1300(シブレイ社)のおおよそ40倍であった。またMP-1300 2 μm 上に上記レジストを0.5 μm 塗布してパターンニングを行い、その後酸素プラズマエッチングを行った結果、電子線、X線、紫外線いずれにおいてもアスペクト比の高い線幅0.3~0.4 μm のパターンが得られた。

【0025】さらに、珪素含有量を変えたレジストにつき同様の実験を行ったところ、酸素プラズマ耐性の向上は、珪素原子の含有量を5重量パーセント以上にするとうるようになることが確認された。

【0026】なお、レジストを構成する樹脂と酸発生剤は、上記実施例のものに限定されるものではなく、一般にレジストに広く使用されているアルカリ可溶性樹脂および酸発生剤のいずれを用いても同様の効果が得られることは、いうまでもない。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、解像性に特に優れたネガ型レジストを得ることができ、これを用いることにより、ULSIの製造等に必要の微細かつ耐エッチング性に優れたレジストパターンを形成することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵
H 0 1 L 21/027

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所

(72)発明者 福田 麻奈美
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内